

540589

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061137 A1

- (51) 国際特許分類: C21D 9/46, 8/02, C22C 38/04, C23C 2/06, 2/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013712
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 和彦 (HONDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 亀田 正春 (KAMEDA, Masaharu) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 佐久間 康治 (SAKUMA, Yasuharu) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 齋藤 秋男 (SAITO, Akio) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 西山 鉄生 (NISHIYAMA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 伊丹 淳 (ITAMI, Atsushi) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, IN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALLOYED-MOLTEN-ZINC-PLATED STEEL SHEET WITH EXCELLENT PROCESSABILITY AND HIGH STRENGTH AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

(57) Abstract: An alloyed-molten-zinc-plated steel sheet which combines excellent processability with high strength. The alloyed-molten-zinc-plated steel sheet with excellent processability and high strength comprises: a high-strength steel sheet comprising, in terms of percent by weight, 0.05 to 0.15% carbon, 0.3 to 2.0% silicon, 1.0 to 2.8% manganese, up to 0.03% phosphorus, up to 0.02% sulfur, 0.005 to 0.5% aluminum, up to 0.0060% nitrogen, and iron and unavoidable impurities as the remainder and satisfying the relationships $(\%Mn)/(\%C) \geq 12$ and $(\%Si)/(\%C) \geq 4$, wherein %C, %Si, and %M are the contents of carbon, silicon, and manganese, respectively; and a deposit layer formed thereon by dipping in a melt of an alloyed zinc comprising 0.05 to 0.5 wt.% aluminum, 5 to 15 wt.% iron, and zinc and unavoidable impurities as the remainder. It is characterized in that the tensile strength F (MPa) and the elongation L (%) satisfy the relationship $L \geq 52 - 0.035 \times F$.

(57) 要約: 優れた加工性と高強度を同時に達成できる、合金化溶融亜鉛めっき鋼板並びにその製造方法を提供することを目的とし、質量%で、C: 0.05~0.15%、Si: 0.3~2.0%、Mn: 1.0~2.8%、P: 0.03%以下、S: 0.02%以下、Al: 0.005~0.5%、N: 0.0060%以下を含有し、残部 Fe および不可避免の不純物からなり、さらに %C、%Si、%Mn をそれぞれ C、Si、Mn 含有量とした時に $(\%Mn)/(\%C) \geq 12$ かつ $(\%Si)/(\%C) \geq 4$ が満たされる高強度鋼板上に Al: 0.05~0.5 質量%、Fe: 5~15 質量%を含有し、残部が Zn および不可避免の不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を有し、引張強さ F (MPa) と伸び L (%) の関係が、 $L \geq 52 - 0.035 \times F$ を満足することを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

WO 2004/061137 A1

明 細 書

加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

技術分野

本発明は、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法に係わり、更に詳しくは優れた加工性を有し、種々の用途、例えば建材用や自動車用鋼板として適用できるめっき鋼板に関する。

背景技術

耐食性の良好なめっき鋼板として合金化溶融亜鉛めっき鋼板がある。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、鋼板を脱脂後、無酸化炉にて予熱し、表面の清浄化および材質確保のために還元炉にて還元焼鈍を行い、溶融亜鉛浴に浸漬し、付着量制御した後合金化を行うことによって製造される。その特徴として、耐食性およびめっき密着性等に優れることから、自動車、建材用途等を中心として広く使用されている。

特に近年、自動車分野においては衝突時に乗員を保護するような機能の確保と共に燃費向上を目的とした軽量化を両立させるために、めっき鋼板の高強度化が必要とされてきている。

加工性を悪化させずに鋼板を高強度化するためには、SiやMn、Pといった元素を添加することが有効であるが、これらの元素の添加は合金化を遅延させるため、軟鋼に比べて高温長時間の合金化を必要とする。この高温長時間の合金化は、鋼板中に残存していたオーステナイトをパーライトに変態させ、加工性を低下させるため、結果として添加元素の効果を相殺することになる。Si添加高強度鋼板の合金化に関しては、特開平5-279829号公報におい

て、連続溶融亜鉛めっきラインでも実現可能な製造方法が開示されているが、その製造条件の範囲が極めて広く記述されており、実際の生産における有用性に乏しい。また、特開平 1 1 - 1 3 1 1 4 5 号公報に開示されている製造方法は、残留オーステナイトを生成させるためにめっき後低温保持を行っているが、これは設備の増大を招くため生産性を悪化させる。

発明の開示

そこで、本発明は上記問題点を解決し、加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板と、新たな設備を設置することなく、加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法を提案するものである。

本発明者らは、高強度鋼板のめっき処理について鋭意研究を重ねた結果、C、Si、Mn が一定量以上添加された鋼を、熱処理条件及びめっき条件を最適化した連続溶融亜鉛めっき設備でめっき処理することにより、加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造できることを見いだした。

すなわち、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

(1) 質量%で、

C : 0.05 ~ 0.15 %、

Si : 0.3 ~ 2.0 %、

Mn : 1.0 ~ 2.8 %、

P : 0.03 % 以下、

S : 0.02 % 以下、

Al : 0.005 ~ 0.5 %、

N : 0.0060 % 以下を含有し、

残部 Fe および不可避免的不純物からなり、さらに % C、% Si、%

MnをそれぞれC、Si、Mn含有量とした時に $(\%Mn) / (\%C) \geq 12$ 、かつ $(\%Si) / (\%C) \geq 4$ が満たされる高強度鋼板の表面上に、Al：0.05～0.5質量%、Fe：5～15質量%を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を有する鋼板において、引張強さF(MPa)と伸びL(%)の関係が、 $L \geq 52 - 0.035 \times F$ 、を満足することを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) (1)に記載の化学成分からなる組成のスラブをAr₃点以上の温度で仕上圧延を行い、50～85%の冷間圧延を施した後、連続溶融亜鉛めっき設備で700℃以上850℃以下のフェライト、オーステナイトの二相共存温度域で焼鈍し、その最高到達温度から650℃までを平均冷却速度0.5～10℃/秒で、引き続いて650℃から500℃までを平均冷却速度3℃/秒以上で冷却し、500℃からめっき浴までを30秒以上240秒以下保持した後、溶融亜鉛めっき処理を行うことによって、前記冷延鋼板の表面上に溶融亜鉛めっき層を形成し、次いで、前記溶融亜鉛めっき層が形成された前記鋼板に対し合金化処理を施すことによって、前記鋼板の表面上に合金化溶融亜鉛めっき層を形成する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、

前記溶融亜鉛めっき処理を、浴中有効Al濃度：0.07～0.105質量%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる成分組成の溶融亜鉛めっき浴中で行い、そして、前記合金化処理を、

$$225 + 2500 \times [Al\%] \leq T \leq 295 + 2500 \times [Al\%]$$

但し、[Al%]：亜鉛めっき浴中の浴中有効Al濃度(質量%)

を満足する温度T(℃)において行うことを特徴とする加工性の優

れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(3) (2) に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、浴中有効 Al 濃度を、

$$[Al\%] \leq 0.103 - 0.008 \times [Si\%],$$

但し、 $[Si\%]$: 鋼板中の Si 含有量 (質量%)、

を満足する浴中有効 Al 濃度 (質量%) において行うことを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(4) (2) ~ (3) のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、溶融めっき後 400℃ 以下の温度に冷却されるまでの時間を 10 秒以上 100 秒以下とすることを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(5) (2) ~ (4) のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、溶融亜鉛めっき浴の温度を 460℃ 未満とすることを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(6) (2) ~ (5) のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍後 450℃ 以下まで冷却した後、450℃ を超える温度まで再加熱を行い溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

発明を実施のための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

まず、C、Si、Mn、P、S、Al、N の数値限定理由について述べる。

C は、マルテンサイトや残留オーステナイトによる組織強化で鋼

板を高強度化しようとする場合に必須の元素である。Cの含有量を0.05%以上とする理由は、Cが0.05%未満ではミストや噴流水を冷却媒体として焼鈍温度から急速冷却することが困難な熔融亜鉛めっきラインにおいてセメンタイトやパーライトが生成しやすく、必要とする引張強さの確保が困難であるためである。一方、Cの含有量を0.15%以下とする理由は、Cが0.15%を超えると、スポット溶接で健全な溶接部を形成することが困難となると同時にCの偏析が顕著となり加工性が劣化するためである。

Siは、鋼板の加工性、特に伸びを大きく損なうことなく強度を増す元素として0.3~2.0%添加しかつC含有量の4倍以上の質量%とする。Siの含有量を0.3%以上とする理由は、Siが0.3%未満では必要とする引張強さの確保が困難であるためであり、Siの含有量を2.0%以下とする理由は、Siが2.0%を超えると強度を増す効果が飽和すると共に延性の低下が起こるためである。またC含有量の4倍以上の質量%とすることで、めっき直後に行う合金化処理のための再加熱でパーライトおよびベイナイト変態の進行を著しく遅滞させ、室温まで冷却後にも体積率で3~20%のマルテンサイトおよび残留オーステナイトがフェライト中に混在する金属組織とすることができる。

Mnは、Cとともにオーステナイトの自由エネルギーを下げるため、めっき浴に鋼帯を浸漬するまでの間にオーステナイトを安定化する目的で1.0%以上添加する。また、C含有量の12倍以上の質量%を添加することにより、めっき直後に行う合金化処理のための再加熱でパーライトおよびベイナイト変態の進行を著しく遅滞させ、室温まで冷却後にも体積率で3~20%のマルテンサイトおよび残留オーステナイトがフェライト中に混在する金属組織とできる。しかし、添加量が過大になるとスラブに割れが生じやすく、また

スポット溶接性も劣化するため、2.8%を上限とする。

Pは一般に不可避的不純物として鋼に含まれるが、その量が0.03%を超えるとスポット溶接性の劣化が著しいうえ、本発明におけるような引張強さが490MPaを超すような高強度鋼板では靱性ととも冷間圧延性も著しく劣化するため、その含有量は0.03%以下とする。Sも一般に不可避的不純物として鋼に含まれるが、その量が0.02%を超えると、圧延方向に伸張したMnSの存在が顕著となり、鋼板の曲げ性に悪影響をおよぼすため、その含有量は0.02%以下とする。

Alは、鋼の脱酸元素として、またAlNによる熱延素材の細粒化、および一連の熱処理工程における結晶粒の粗大化を抑制し材質を改善するために0.005%以上添加する必要がある。ただし、0.5%を超えるとコスト高となるばかりか、表面性状を劣化させるため、その含有量は0.5%以下とする。Nもまた一般に不可避的不純物として鋼に含まれるが、その量が0.006%を超えると、伸びとともに脆性も劣化するため、その含有量は0.006%以下とする。

また、これらを主成分とする鋼にNb、Ti、B、Mo、Cu、Sn、Zn、Zr、W、Cr、Ni、Co、Ca、希土類元素（Yを含む）、V、Ta、Hf、Pb、Mg、As、Sb、Biを合計で1%以下含有しても本発明の効果を損なわず、その量によっては耐食性や加工性が改善される等好ましい場合もある。

次に、合金化溶融亜鉛めっき層について述べる。

本発明において合金化溶融亜鉛めっき層のAl組成を0.05～0.5質量%に限定した理由は、0.05質量%未満では合金化処理時においてZn-Fe合金化が進みすぎ、地鉄界面に脆い合金層が発達しすぎてめっき密着性が劣化するためであり、0.5質量%

を超えるとFe-Al-Zn系バリア層が厚く形成され過ぎ合金化処理時において合金化が進まないため目的とする鉄含有量のめっきが得られないためである。

また、Fe組成を5～15質量%に限定した理由は、5質量%未満ではめっき表面に柔らかいZn-Fe合金が形成されプレス成形性を劣化させるためであり、15質量%を超えると地鉄界面に脆い合金層が発達し過ぎてめっき密着性が劣化するためである。好ましくは7～13質量%である。

本発明鋼板は、熔融亜鉛めっき浴中あるいは亜鉛めっき中にPb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Cr、Co、Ca、Cu、Li、Ti、Be、Bi、希土類元素の1種または2種以上を含有、あるいは混入してあっても本発明の効果を損なわず、その量によっては耐食性や加工性が改善される等好ましい場合もある。合金化熔融亜鉛めっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から20 g/m²以上、経済性の観点から150 g/m²以下であることが望ましい。

本発明における加工性の優れた高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板とは、引張強さTSが490 MPa以上で、引張強さF (MPa)と伸びL (%)の関係が、 $L \geq 52 - 0.035 \times F$ を満足する性能を持つ鋼板である。

伸び：Lを $[52 - 0.035 \times F]$ %以上と限定した理由は、Lが $[52 - 0.035 \times F]$ より低い場合、深絞り等の厳しい加工のときに破断する等加工性が不十分であるためである。

次に、製造条件の限定理由について述べる。

その目的はマルテンサイトおよび残留オーステナイトを3～20%含む金属組織とし、高強度とプレス加工性が良いことが両立させることにある。マルテンサイトおよび残留オーステナイトの体積率

が3%未満の場合には高強度とならない。一方、マルテンサイトおよび残留オーステナイトの体積率が20%を超えると、高強度ではあるものの鋼板の加工性が劣化し、本発明の目的が達成されない。

熱間圧延に供するスラブは特に限定するものではなく、連続铸造スラブや薄スラブキャスター等で製造したものであればよい。また铸造後直ちに熱間圧延を行う連続铸造～直送圧延（CC～DR）のようなプロセスにも適合する。

熱間圧延の仕上温度は鋼板のプレス成形性を確保するという観点から A_{r3} 点以上とする必要がある。熱延後の冷却条件や巻取温度は特に限定しないが、巻取温度はコイル両端部での材質ばらつきが大きくなることを避け、またスケール厚の増加による酸洗性の劣化を避けるためには750℃以下とし、また部分的にベイナイトやマルテンサイトが生成すると冷間圧延時に耳割れを生じやすく、極端な場合には板破断することもあるため550℃以上とすることが望ましい。冷間圧延は通常の条件でよく、フェライトが加工硬化しやすいようにマルテンサイトおよび残留オーステナイトを微細に分散させ、加工性の向上を最大限に得る目的からその圧延率は50%以上とする。一方、85%を超す圧延率で冷間圧延を行うことは多大の冷延負荷が必要となるため現実的ではない。

ライン内焼鈍方式の連続溶融亜鉛めっき設備で焼鈍する際、その焼鈍温度は700℃以上850℃以下のフェライト、オーステナイト二相共存域とする。焼鈍温度が700℃未満では再結晶が不十分であり、鋼板に必要なプレス加工性を具備できない。850℃を超すような温度で焼鈍することは鋼帯表面にSiやMnの酸化物層の成長が著しく、めっき不良が起こりやすくなるため好ましくない。また、引き続きめっき浴へ浸漬し冷却する過程で、650℃までを緩冷却しても十分な体積率のフェライトが成長せず、650℃から

めっき浴までの冷却途上でオーステナイトがマルテンサイトに変態し、その後合金化処理のための再加熱でマルテンサイトが焼き戻されてセメンタイトが析出するため高強度とプレス加工性の良いことの両立が困難となる。

鋼帯は焼鈍後、引き続きめっき浴へ浸漬する過程で冷却されるが、この場合の冷却速度はその最高到達温度から650℃までを平均0.5～10℃/秒で、引き続いて650℃から500℃までを平均冷却速度3℃/秒で冷却し、500℃からめっき浴までを30秒以上240秒以下保持した後、めっき浴へ浸漬する。

650℃までを平均0.5～10℃/秒とするのは加工性を改善するためにフェライトの体積率を増すと同時に、オーステナイトのC濃度を増すことにより、その生成自由エネルギーを下げ、マルテンサイト変態の開始する温度をめっき浴温度以下とすることを目的とする。650℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒未満とするためには連続溶融亜鉛めっき設備のライン長を長くする必要がありコスト高となるため、650℃までの平均冷却速度は0.5℃/秒以上とする。

650℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒未満とするためには、最高到達温度を下げ、オーステナイトの体積率が小さい温度で焼鈍することもあるが、その場合には実際の操業で許容すべき温度範囲に比べて適切な温度範囲が狭く、僅かでも焼鈍温度が低いとオーステナイトが形成されず目的を達しない。

一方、650℃までの平均冷却速度を10℃/秒を超えるようにすると、フェライトの体積率の増加が十分でないばかりか、オーステナイト中C濃度の増加も少ないため、鋼帯がめっき浴に浸漬される前にその一部がマルテンサイト変態し、その後合金化処理のための加熱でマルテンサイトが焼き戻されてセメンタイトとして析出す

るため高強度と加工性の良いことの両立が困難となる。

650℃から500℃までの平均冷却速度を3℃/秒以上とするのは、その冷却途上でオーステナイトがパーライトに変態するのを避けるためであり、その冷却速度が3℃/秒未満では本発明で規定する温度で焼鈍し、また650℃まで冷却したとしてもパーライトの生成を避けられない。平均冷却速度の上限は特に規定しないが、平均冷却速度20℃/秒を超えるように鋼帯を冷却することはドライな雰囲気では困難である。

500℃からめっき浴までを30秒以上240秒以下保持する理由は、30秒未満ではオーステナイト中へのCの濃化が不十分となり、オーステナイト中のC濃度が、室温でのオーステナイトの残留を可能とする水準まで到達しないためであり、240秒を超えると、ベイナイト変態が進行し過ぎて、オーステナイト量が少なくなり、十分な量の残留オーステナイトを生成できないためである。

さらに、この500℃からめっき浴まで保持する間、一度450℃以下まで冷却し、25秒以上保持するとオーステナイト中へのCの濃化が促進され加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっきが得られる。ただし、450℃以下でめっき浴中へ板を浸漬させるとめっき浴が冷却され凝固するため、450℃を超える温度まで再加熱を行った後、溶融亜鉛めっき処理を行う必要がある。

本発明による合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造において、用いる溶融亜鉛めっき浴はAl濃度が浴中有効Al濃度Cで0.07～0.105質量%に調整する。ここで、めっき浴中の有効Al濃度とは浴中Al濃度から浴中Fe濃度を差し引いた値である。

有効Al濃度を0.07～0.105質量%に限定する理由は、有効Al濃度が0.07%よりも低い場合には、めっき初期の合金化バリアとなるFe-Al-Zn相の形成が不十分であってめっき

処理時にめっき鋼板界面に脆い Γ 相が厚くできるため、加工時のめっき皮膜密着力が劣る合金化溶融亜鉛めっき鋼板しか得られないためである。一方、有効A1濃度が0.105%よりも高い場合には、高温長時間の合金化が必要となり、鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態するため、高強度と加工性の良いことの両立が困難となる。

更に、本発明において合金化処理時の合金化温度を $225 + 2500 \times [A1\%] \leq T \leq 295 + 2500 \times [A1\%]$ 但し、 $[A1\%]$ ：亜鉛めっき浴中の浴中有効A1濃度（質量%）を満足する温度T（℃）において行う。

合金化温度Tを $[225 + 2500 \times [A1\%]]$ ℃以上、 $[295 + 2500 \times [A1\%]]$ ℃以下に限定した理由は、合金化温度Tが $[225 + 2500 \times [A1\%]]$ ℃よりも低いと合金化が進行しないか、或いは合金化の進行が不十分で合金化未処理となりめっき表層が加工性の劣る η 相や δ 相に覆われるためである。また、Tが $[295 + 2500 \times [A1\%]]$ ℃よりも高いと、合金化が進み過ぎて本発明のめっき中Fe%を超え、加工時にめっき密着力が低下することが増えるためである。

本発明において合金化温度が高すぎると鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態し、目的の高強度と加工性を両立した鋼板を得ることができない。従って、Siの添加量が大きくなり難合金化するほど、加工性を向上させるためには、浴中有効A1濃度を低下させ合金化温度を下げることで有効となる。

具体的には、 $[A1\%] \leq 0.103 - 0.008 \times [Si\%]$ 但し、 $[Si\%]$ ：鋼板中のSi含有量（質量%）を満足する浴中有効A1濃度（質量%）においてめっきを行う。

有効A1濃度を $[0.103 - 0.008 \times [Si\%]]$ %以下

に限定する理由は、有効 Al 濃度が $[0.103 - 0.008 \times [Si\%]]\%$ より高い場合には、高温長時間の合金化が必要となり、鋼中に残存していたオーステナイトがパーライトに変態し、加工性が劣化するためである。

溶融めっき後 400℃以下の温度に冷却されるまでの時間を 10 秒以上 100 秒以下に限定する理由は、10 秒未満ではオーステナイト中への C の濃化が不十分となり、オーステナイト中の C 濃度が、室温でのオーステナイトの残留を可能とする水準まで到達しないためであり、100 秒を超えると、ベイナイト変態が進行し過ぎて、オーステナイト量が少なくなり、十分な量の残留オーステナイトを生成できないためである。好ましくは 10 秒以上 80 秒以下である。

本発明において合金化炉加熱方式については特に限定するものではなく、本発明の温度が確保できれば、通常のガス炉による輻射加熱でも、高周波誘導加熱でもかまわない。また、合金化加熱後の最高到達板温度から冷却する方法も、問うものではなく、合金化後、エアーシール等により、熱を遮断すれば、開放放置でも十分であり、より急速に冷却するガスクーリング等でも問題ない。

溶融亜鉛めっき浴の温度を 460℃未満に限定する理由は、460℃以上ではめっき初期の合金化バリアとなる Fe-Al-Zn 相の形成が進み過ぎ合金化温度を上昇させるため、特に Si 添加量の高い鋼種で加工性を低下させる原因となり易いためである。浴温の下限は特に限定しないが、亜鉛の融点が 419.47℃であることから、物理的にそれ以上の浴温でしか溶融めっきできない。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例 1)

表 1 に示す組成からなるスラブを 1150℃に加熱し、仕上温度 910～930℃で 4.5mm の熱間圧延鋼帯とし、580～680℃で巻き取った。酸洗後、冷間圧延を施して 1.6mm の冷間圧延鋼帯とした後、ライン内焼鈍方式の連続溶融亜鉛めっき設備を用いて表 2 に示すような条件の熱処理とめっきを行い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

各鋼板から JIS 5 号試験片を切り出し、常温での引張試験を行うことにより、引張強さ (TS)、伸び (E1) を求めた。引張強さは 490MPa 以上を合格とし、伸びは $[52 - 0.035 \times \text{引張強さ}] \%$ 以上を合格とした。めっき被膜の付着量及び Fe、Al 濃度は、被膜をインヒビター入りの塩酸で溶解し、ICP により測定した。めっき中の Fe 濃度は 5～15% を合格とした。

評価結果は表 2 に示す通りである。番号 1 は鋼中の C 含有量が本発明の範囲外であるため引張り強さが不足した。番号 2 は鋼中の Si 含有量が本発明の範囲外であるため引張り強さ、伸び共に不合格であった。番号 3 は鋼中の P 含有量が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 7、8、17 は焼鈍時の最高到達温度が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 9 は鋼中の Mn 含有量が本発明の範囲外であるため引張り強さ、伸び共に不合格であった。番号 12、29 は合金化温度が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 15 は合金化温度が本発明の範囲外であるためめっき中の Fe % が不合格であった。番号 20、30 は最高到達温度から 650℃までの平均冷速が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 21 は 500℃からめっき浴までの保持時間が含有量が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 26 は鋼中の Mn 含有量 / C 含有量が本発明の範囲外

であるため伸びが不合格であった。番号 27 は鋼中の S i 含有量／C 含有量が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 31 は 650℃から 500℃までの平均冷速が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 32 は鋼中の M n 含有量が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。番号 33 は鋼中の C 含有量が本発明の範囲外であるため伸びが不合格であった。これら以外の本発明品は、高強度で加工性が良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板であった。

また、めっき浴温 460℃未満では、鋼中 S i 含有量に関係なく高強度で加工性が良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造が可能であった。一方、470℃では、番号 5 の低 S i 含有量の場合や、番号 35 の高 S i 含有量で低 F e % の場合は製造可能であるが、番号 36 の高 S i 含有量で F e % を上げようとする、合金化温度を上げる必要があり、結果として伸びが不合格になる。

表1

記号	化学成分(mass%)									
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	%Mn/%C	%Si/%C	
A	0.02	0.73	1.87	0.006	0.004	0.045	0.0023	93.5	36.5	
B	0.07	0.19	1.76	0.007	0.003	0.034	0.0031	25.1	2.7	
C	0.07	0.39	2.21	0.036	0.002	0.040	0.0032	31.6	5.6	
D	0.07	0.43	2.18	0.011	0.002	0.035	0.0028	31.1	6.1	
E	0.07	0.64	0.95	0.009	0.004	0.029	0.0040	13.6	9.1	
F	0.07	0.66	1.55	0.006	0.003	0.283	0.0026	22.1	9.4	
G	0.07	0.71	2.08	0.004	0.002	0.031	0.0030	29.7	10.1	
H	0.07	1.14	1.95	0.007	0.003	0.037	0.0027	27.9	16.3	
I	0.08	1.65	1.80	0.008	0.003	0.027	0.0035	22.5	20.6	
J	0.10	0.69	2.32	0.009	0.004	0.044	0.0033	23.2	6.9	
K	0.14	0.50	1.61	0.013	0.005	0.038	0.0042	11.5	3.6	
L	0.13	0.36	2.11	0.011	0.003	0.026	0.0036	16.2	2.8	
M	0.14	0.82	2.27	0.008	0.002	0.054	0.0034	16.2	5.9	
N	0.14	0.60	2.90	0.016	0.005	0.028	0.0045	20.7	4.3	
O	0.18	0.94	2.77	0.018	0.004	0.037	0.0039	15.4	5.2	
P	0.08	1.83	2.35	0.004	0.005	0.063	0.0030	29.4	22.9	
Q	0.09	1.78	1.13	0.008	0.001	0.29	0.0027	12.6	19.8	

下線付きは本発明範囲外を示す

表2

試料 番号	銅板 記号	焼鈍時 最高到達温度 (°C)	650°Cまでの平均冷却 速度(°C/秒)	500°Cまでの平均冷却 速度(°C/秒)	500°Cから 溶け始めるまでの 保持時間(秒)	有効Al 濃度 (%)	溶温 (°C)	合金化 温度 (°C)	400°C までの時間 (秒)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	めっき組成 Al% Fe%	めっき 付着量 (g/m ²)	備考
1	A	770	5	15	5	0.095	450	490	60	423	38	0.3	10.2	36 比較例
2	B	760	2	8	10	0.1	450	500	60	459	34	0.3	11.5	35 "
3	C	760	4	10	10	0.095	450	490	60	630	28	0.3	10.8	35 "
4	D	760	2	8	30	0.095	450	490	60	597	35	0.3	10.4	37 本発明例
5	D	760	2	8	30	0.095	470	490	60	596	35	0.3	10.5	35 "
6	D	760	2	8	30	0.095	440	490	60	597	35	0.3	10.5	38 "
7	D	660	2	8	30	0.095	450	490	60	967	5	0.3	10.6	36 比較例
8	D	860	2	8	30	0.095	450	490	60	566	18	0.3	10.5	38 "
9	E	780	3	15	10	0.095	450	490	60	431	35	0.3	10.3	40 "
10	F	780	3	10	40	0.095	450	490	60	543	38	0.3	10.2	35 本発明例
11	F	780	3	10	40	0.095	450	525	50	522	35	0.3	11.5	37 "
12	F	800	3	6	30	0.095	450	550	50	516	26	0.3	12.3	38 比較例
13	G	770	1	6	35	0.095	450	490	60	595	36	0.3	9.8	40 本発明例
14	G	830	1	6	35	0.095	450	465	70	734	28	0.3	7.6	36 "
15	G	830	1	6	35	0.095	450	450	80	751	30	0.3	4.9	38 比較例
16	G	830	1	6	35	0.095	450	490	60	711	31	0.3	10	37 本発明例
17	G	890	2	8	30	0.095	450	490	60	713	17	0.3	9.8	39 比較例
18	H	780	2	7	30	0.09	450	490	60	600	37	0.3	9.7	35 本発明例
19	H	820	1	4	30	0.09	450	490	60	611	36	0.3	9.9	36 "
20	H	820	15	18	5	0.09	450	490	60	718	14	0.3	9.6	39 比較例
21	H	820	1	4	20	0.09	450	490	60	604	30	0.3	10	36 "
22	H	820	1	4	150	0.09	450	470	80	627	39	0.3	8.9	36 本発明例
23	I	800	2	4	35	0.085	450	500	60	620	35	0.3	9.3	37 "
24	J	770	0.8	3	50	0.095	450	490	60	777	29	0.3	9.7	38 "
25	J	770	0.8	3	50	0.095	450	465	70	770	27	0.3	7.9	35 "
26	K	790	2	4	30	0.095	450	490	60	627	26	0.3	10.3	37 比較例
27	L	760	2	10	30	0.095	450	490	60	683	22	0.3	10.6	36 "
28	M	770	3	12	30	0.095	450	490	60	828	27	0.3	10.3	39 本発明例
29	M	770	3	12	30	0.095	450	550	50	670	18	0.3	11.9	41 比較例
30	M	770	0.3	15	30	0.095	450	490	60	695	18	0.3	10.2	38 "
31	M	770	5	1	90	0.095	450	490	60	645	19	0.3	10.4	35 "
32	N	760	2	4	30	0.095	450	490	60	987	12	0.3	9.9	36 "
33	O	770	2	4	30	0.095	450	500	60	1120	8	0.3	9.5	36 "
34	P	830	2	4	30	0.085	450	500	60	875	27	0.3	8.4	37 本発明例
35	P	830	2	4	30	0.085	470	500	60	875	27	0.3	6.9	38 "
36	P	830	2	4	30	0.085	470	520	60	798	21	0.3	8.1	38 比較例
37	Q	830	2	4	30	0.085	450	500	60	783	27	0.3	8.6	36 本発明例

(実施例 2)

表 1 の H に示す組成からなるスラブを 1 1 5 0 °C に加熱し、仕上温度 9 1 0 ~ 9 3 0 °C で 4 . 5 m m の熱間圧延鋼帯とし、5 8 0 ~ 6 8 0 °C で巻き取った。酸洗後、冷間圧延を施して 1 . 6 m m の冷間圧延鋼帯とした後、ライン内焼鈍方式の連続溶融亜鉛めっき設備を用いて表 3 に示すような条件の熱処理とめっきを行い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。引張強さ (T S)、伸び (E l) は、各鋼板から J I S 5 号試験片を切り出し、常温での引張試験を行うことにより求めた。引張強さは 4 9 0 M P a 以上を合格とし、伸びは $[52 - 0.035 \times \text{引張強さ}] \%$ 以上を合格とした。めっき被膜の付着量及び F e、A l 濃度は、被膜をインヒビター入りの塩酸で溶解し、I C P により測定した。めっき中の F e 濃度は 5 ~ 1 5 % を合格とした。

めっき密着性は、あらかじめ圧縮側に密着テープ (セロハンテープ) を貼った試験片を曲げ角度が 6 0 ° となるように V 字状に試験片を曲げ、曲げ戻し後に密着テープをはがして、めっきの剥離の程度を目視で観察して、以下の分類で評価し、△ 以上を合格とした。
◎ : めっき層の剥離幅が 1 m m 未満のもの ○ : めっき層の剥離幅が 1 m m 以上 6 m m 未満のもの △ : めっき層の剥離幅が 6 m m 以上 1 2 m m 未満のもの × : めっき層の剥離幅が 1 2 m m 以上のもの。

評価結果は表 3 に示す通りである。番号 4 はめっき浴中の有効 A l 濃度が本発明の範囲外であるためめっき密着性が不合格であった。番号 7 はめっき浴中の有効 A l 濃度が本発明の範囲外であるため伸びが不合格になった。番号 8 はめっき浴中の有効 A l 濃度が本発明の範囲外であるためめっき中の F e % が不合格であった。これら以外の本発明品は、高強度で加工性が良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板であった。

表3

試料 番号	鋼板 記号	焼鈍時 最高到達温度 (°C)	650°Cまで500°Cまでの 平均冷却速度の平均冷却速度 (°C/秒)		500°Cから めっき溶までの 保持時間(秒)	有効Al 濃度 (%)	浴温 (°C)	合金化 温度 (°C)	400°C までの時間 (秒)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	めっき組成		めっき 付着量 (g/m ²)	めっき 密着性	備考
			1	4								Al%	Fe%			
1	H	820	1	4	30	0.09	450	490	60	611	36	0.3	9.9	36	○	本発明例
2	H	820	1	4	30	0.08	450	470	60	615	37	0.3	10.9	36	○	"
3	H	820	1	4	30	0.07	450	460	70	622	38	0.3	12.1	35	△	"
4	H	820	1	4	30	0.065	450	450	80	629	39	0.2	13.2	35	x	比較例
5	H	820	1	4	30	0.1	450	490	60	612	36	0.3	6.7	37	○	本発明例
6	H	820	1	4	30	0.1	450	510	60	605	32	0.3	9.4	36	○	"
7	H	820	1	4	30	0.11	450	530	70	570	27	0.3	9.1	37	○	比較例
8	H	820	1	4	30	0.11	450	510	70	604	32	0.3	4.7	36	○	"

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明は加工性に優れる高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供することを可能としたものである。

請 求 の 範 囲

1. 質量%で、

C : 0.05 ~ 0.15 %、

Si : 0.3 ~ 2.0 %、

Mn : 1.0 ~ 2.8 %、

P : 0.03 %以下、

S : 0.02 %以下、

Al : 0.005 ~ 0.5 %、

N : 0.0060 %以下を含有し、

残部 Fe および不可避的不純物からなり、さらに %C、%Si、%Mn をそれぞれ C、Si、Mn 含有量とした時に $(\%Mn) / (\%C) \geq 12$ かつ $(\%Si) / (\%C) \geq 4$ が満たされる高強度鋼板の表面上に、Al : 0.05 ~ 0.5 質量%、Fe : 5 ~ 15 質量%を含有し、残部が Zn および不可避的不純物からなる合金化溶融亜鉛めっき層を有する鋼板において、引張強さ F (MPa) と伸び L (%) の関係が、 $L \geq 52 - 0.035 \times F$ 、を満足することを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

2. 請求項 1 に記載の化学成分からなる組成のスラブを A_r 点以上の温度で仕上圧延を行い、50 ~ 85 %の冷間圧延を施した後、連続溶融亜鉛めっき設備で 700 °C 以上 850 °C 以下のフェライト、オーステナイトの二相共存温度域で焼鈍し、その最高到達温度から 650 °C までを平均冷却速度 0.5 ~ 10 °C / 秒で、引き続いて 650 °C から 500 °C までを平均冷却速度 3 °C / 秒以上で冷却し、500 °C からめっき浴までを 30 秒以上 240 秒以下保持した後、溶融亜鉛めっき処理を行うことによって、前記冷延鋼板の表面上に溶融亜鉛めっき層を形成し、次いで、前記溶融亜鉛めっき層が形

成された前記鋼板に対し合金化処理を施すことによって、前記鋼板の表面上に合金化溶融亜鉛めっき層を形成する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、

前記溶融亜鉛めっき処理を、浴中有効 Al 濃度：0.07～0.105 wt %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる成分組成の溶融亜鉛めっき浴中で行い、そして、前記合金化処理を、

$225 + 2500 \times [Al\%] \leq T \leq 295 + 2500 \times [Al\%]$ 、

但し、 $[Al\%]$ ：亜鉛めっき浴中の浴中有効 Al 濃度（質量%）、

を満足する温度 T （℃）において行うことを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 請求項 2 に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、浴中有効 Al 濃度を、

$[Al\%] \leq 0.103 - 0.008 \times [Si\%]$

但し、 $[Si\%]$ ：鋼板中の Si 含有量（質量%）

を満足する浴中有効 Al 濃度（質量%）において行うことを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

4. 請求項 2～請求項 3 のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、溶融めっき後 400℃以下の温度に冷却されるまでの時間を 10 秒以上 100 秒以下とすることを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

5. 請求項 2～請求項 4 のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、溶融亜鉛めっき浴の温度を 460℃未満とすることを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

6. 請求項2～請求項5のいずれかの項に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍後450℃以下まで冷却した後、450℃を超える温度まで再加熱を行い溶融亜鉛めっき処理を行うことを特徴とする加工性の優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C21D9/46, C21D8/02, C22C38/04, C23C2/06, 2/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C21D9/46-9/48, C21D8/00-8/04, C22C38/00-38/60,
C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-140022 A (Nippon Steel Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; tables 2, 3; Fig. 1 (Family: none)	1 2-6
Y A	JP 11-279691 A (Nippon Steel Corp.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims; page 4, column 5, lines 4 to 10, 18 to 24 (Family: none)	1 2-6
A	JP 7-48662 A (Nippon Steel Corp.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 11-323492 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March, 2003 (27.03.03)

Date of mailing of the international search report

08 April, 2003 (08.04.03)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-163531 A (Kobe Steel, Ltd.), 29 June, 1993 (29.06.93), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 11-193419 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C21D 9/46, C21D 8/02, C22C38/04, C23C 2/06, 2/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C21D 9/46-9/48, C21D 8/00-8/04,
C22C38/00-38/60, C23C 2/00-2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-140022 A (新日本製鐵株式会社) 2001.05.22, 特許請求の範囲, 表2, 表3, 第1図 (ファミリーなし)	1 2-6
Y A	JP 11-279691 A (新日本製鐵株式会社) 1999.10.12, 特許請求の範囲, 第4頁第5欄第4-10 行, 第4頁第5欄第18-24行 (ファミリーなし)	1 2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.03.03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-48662 A (新日本製鐵株式会社) 1995. 02. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-323492 A (株式会社神戸製鋼所) 1999. 11. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-163531 A (新日本製鐵株式会社) 1993. 06. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-193419 A (株式会社神戸製鋼所) 1999. 07. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6